1925

Chemie

Beziehungen zwischen den Kennzahlen der Öle unreifer und reifer Samen

nebst Versuchen zur Darstellung von Glyceriden ungesättigter Fettsäuren.

*

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Westfälischen Wilhelms-Universität

zu

Münster in Westf.

Vorgelegt von

Heinrich Bludau

aus Pr. Friedland

*

KARL GLITSCHER, KÖLN-MÜLHEIM

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1927

Dekan: Prof. Dr. Ettlinger

Referent: Prof. Dr. Bömer

*

Meinen Eltern!

I. Beziehungen zwischen den Kennzahlen der Öle unreifer und reifer Samen.

Über die Entstehung der Fette im Inneren der einzelnen Zellen sind zuverlässige Tatsachen noch nicht bekannt und werden bei der Schwierigkeit der Materie wohl sobald nicht ermittelt werden. Die Bildung der Fette kann wahrscheinlich auf verschiedene Weise vor sich gehen. Man nimmt an, daß sie durch Umwandlung von Kohlenhydraten, namentlich von Stärke, Glykose und Zellulose, oder durch Spaltung von Eiweißstoffen bewirkt wird. Die erstere Ansicht wird besonders von *R. H. Schmidt*[1]) in einer Arbeit über „Aufnahme und Verarbeitung von fetten Ölen durch Pflanzen" vertreten, während für die letztere Ansicht besonders *C. v. Nägeli*[2]) eintritt.

Nach den Angaben von *Rechenberg*[3]) macht der unreife Samen ein Stadium durch, in dem er sehr reich an freien Fettsäuren ist. Es ist daher wohl anzunehmen, daß bei der Bildung des Fettes die Fettsäuren als intermediäres Produkt auftreten, die dann durch Esterifizierung in Glyceride übergehen.

Meien und *Mulder*[4]) haben zuerst festgestellt, daß die unreifen Samen in ihrem Nährgewebe anfangs verschiedene Kohlenhydrate und Zucker, aber kein Fett enthalten, und daß bei der Reifung allmählich der Gehalt an Kohlenhydraten und Zucker bis auf einen geringen Betrag verschwindet, und an ihrer Stelle Fett auftritt.

---

[1]) In „Flora oder allgemeine Botanische Ztg." 1891, 74, 300—370.
[2]) Vergl. L. Ubbelohde, Handbuch der Öle und Fette, Bd. 1, 1908.
[3]) Neues System der Pflanzenphysiologie 1888. 2. 293.
[4]) Physiologische Chemie 269.

Wie *Gerber*[5]) nachgewiesen hat, ist das Verhältnis der produzierten Kohlensäure zum aufgenommenen Sauerstoff, solange der Samen noch weich und grün ist, kleiner als 1. d. h. es wird mehr Sauerstoff verbraucht als Kohlensäure abgegeben. Hierbei ist der Zuckergehalt des Samens groß, der Fettgehalt noch ganz gering. Während der Samen fester wird und die Testa sich färbt, wird der respiratorische Quotient größer als 1; es wird mehr Kohlensäure abgegeben, als Sauerstoff verbraucht. Ist der Samen vollständig reif geworden, so wird der respiratorische Quotient wieder kleiner als 1. Ähnliche Resultate ergaben sich auch für die Bildung der Oliven, die in unreifem Zustande Mannit enthalten.

A. Brussille[6]) fand bei der Reifung der Oliven neben Vermehrung des Fettgehaltes, Abnahme an Mannit und an Eiweiß.

Leclerc du Sablon[7]) untersuchte die Änderung der Verhältnisse der fetten Öle und Kohlenhydrate während der Samenbildung bei Nüssen und Mandeln und stellte fest, daß der zuerst hohe Wassergehalt sich rasch vermindert. Anfangs vorhandene große Mengen von Fettsäuren nehmen ab; sie sind als Zwischenprodukte zu erachten, aus denen die Glyceride bzw. neutralen Öle entstehen. Später hat *Funaro*[8]) mit ähnlichen Ergebnissen die Fettbildung bei der Olivenreifung studiert.

Vallée[9]) versuchte bei Mandeln in verschiedenem Zustande der Reife einen Zusammenhang zwischen der Bildung des Fettes und dem Auftreten von reduzierenden Zuckerarten und der Saccharose zu finden. Während im Perikarp bei dem Reifungsvorgang das Verhältnis zwischen reduzierendem Zucker und Saccharose ziemlich konstant bleibt, und nur Spuren von Öl vorhanden sind, zeigt sich, daß mit dem Auftreten von Saccharose und Fett, die reduzierenden Zucker verschwinden. Der Saccharosegehalt vermehrt sich bis zum Auftreten des Fettes, bleibt stationär während der maximalen Fettbildung, um dann wieder zuzunehmen. Es findet offenbar eine ständige Zufuhr von redu-

---

[5]) Etudes sur la transformation des matières sucreuses en huil dans les olives Recherches sur la formation des reserves oleogineuses des grains et des fruits. Compt. rend. Paris 1897. 125, 658 u. 732.

[6]) *A. Brusille,* Recherches relatives à la maturation des olives. Compt. rend. Paris. 1878, 86, 610.

[7]) *Leclerc du Sablon,* Bildung stickstoffreier Reservestoffe bei der Nuß und und der Mandel. Compt. rend. Paris. 1880, 123. 1084.

[8]) *A. Funaro,* Versuchsstation, 1880, 25, 52.

[9]) *Vallée,* Anwesenheit von Rohrzucker in ölhaltigen Samen und seine Beziehungen zur Bildung des Öles.

zierendem Zucker und Saccharose nach dem Perikarp hin statt, von hier aus eine Ansammlung der Kohlenhydrate in der Mandel, wo eine Fettbildung aus Zucker stattfindet.

F. M. Mc. Clenahan[10]) gelangte bei seinen Untersuchungen über die Bildung des Fettes in der schwarzen Walnuß, Juglans nigra, zu dem Ergebnis, daß die Fettbildung aus dem Tannin des Kerngewebes hervorgeht.

Alle diese bisherigen Untersuchungen befassen sich mit der Umwandlung der chemischen Substanzen bei der Reifung des Samens. Die vorliegenden Untersuchungen sollen Aufschluß geben über die Frage, ob ein qualitativer bzw. quantitativer Unterschied in der Zusammensetzung des Fettes bei der Reifung des Samens festzustellen ist, d. h. ob das Fett oder Öl der unreifen Samen eine andere Zusammensetzung hat als das Fett oder Öl der reifen Samen. Diese Unterschiede konnten bestehen in einem höheren Gehalt an freien Fettsäuren in den unreifen Samen gegenüber den reifen oder in dem Vorkommen verschiedener Glyceride in beiden.

Zu diesem Zwecke wurden die Samen der nachfolgenden Pflanzen einmal in völlig unreifem und sodann im reifen Stadium geerntet und das Fett eingehender auf seine Kennzahlen untersucht:

1. Lein, Linum usitatissimum,
2. Mohn, Papaver somniferum,
3. Haselnuß, Corylus avellana,
4. Walnuß, Juglans regia,
5. Sonnenblume, Helianthus annuus.

Lein, Mohn und Sonnenblumen waren zu diesen Untersuchungen eigens angebaut, und es stammten sowohl die unreifen als auch die reifen Samen von denselben Beständen. Dagegen waren die Hasel- und Walnüsse reif und unreif an verschiedenen Stellen gesammelt worden.

Sobald in den unreifen Samen der oben erwähnten Pflanzen nach dem Anfärben mit Sudan III. mikroskopisch die geringsten Mengen Fett nachgewiesen werden konnten, wurde mit der Ernte begonnen. In den unreifen Samen wurden dann sofort nach der Ernte die Bestimmungen von Wasser, Protein und Fett vorgenommen.

Die Bestimmungen wurden nach den üblichen Methoden ausgeführt und hatten folgende Ergebnisse:

---

[10]) *F. M. Mc. Clenahan*, Die Entwicklung von Fett in der schwarzen Walnuß. Chem. Zentralblatt 1909, II, 2018.

Unreife Samen:

Art des Samens	Tag der Ernte	Wasser %	Fett %	Protein %	Menge des Samens g	Ausbeute an Fett g
Lein	10. 7. 25	51,40	8,85	11,98	200	19,5
	—					
	20. 7. 25	50,27	9,22	12,72		
Mohn	25. 7. 25	68,62	3,41	6,21	600	20
	—					
	26. 7. 25	68,22	3,67	6,33		
Haselnuß . .	10. 8. 25	70,10	14,00	10,15	200	28
	—					
	11. 8. 25	69,85	14,30	10,27		
Walnuß . .	20. 8. 25	66,15	21,44	9,91	100	20
	—					
	25. 8. 25	66,08	22,80	10,27		
Sonnenblume	19. 9. 25	71,44	10,60	8,60	300	30
	—					
	25. 9. 25	69,84	10,62	9,90		

Nach Ausführung dieser Bestimmungen wurde der Rest des Samens getrocknet, mit Quarzsand fein zerrieben, und mit Petroläther extrahiert. Die auf diese Weise gewonnenen Fette wurden nach dem Überleiten von Kohlensäure gut verschlossen aufbewahrt. Es wurden sodann die Jodzahlen nach der Methode *Hanus* bestimmt, die folgende Werte ergaben:

Art des Fettes	I.	II.	Mittel
Lein	177,2	175,9	176,5
Mohn	123,7	123,3	123,5
Haselnuß	92,9	92,5	92,7
Walnuß	151,7	152,2	151,9
Sonnenblume	129,0	129,6	129,3

Nach erfolgter Reife wurde wiederum geerntet und in dem reifen Samen die Bestimmungen von Wasser, Fett, Protein und Asche mit folgenden Ergebnissen vorgenommen:

Reife Samen:

Art des Samens	Tag der Ernte	Wasser %	Fett %	Protein %	Asche %	Menge des Samens g	Ausbeute an Fett g
Lein	5. 10. 25	9,10 9,07	26,80 27,16	26,31 26,28	3,46 3,47	200	54
Mohn	10. 10. 25	6,80 6,80	44,73 44,57	23,56 23,90	6,64 6,68	230	100
Haselnuß . .	16. 10. 25	3,55 3,55	62,60 62,48	18,10 17,91	2,48 2,48	80	50
Walnuß . .	20. 10. 25	17,20 17,10	42,42 42,50	17,85 17,85	1,91 1,83	75	31
Sonnenblume	29. 10. 25	18,07 18,20	40,10 39,91	26,41 26,66	5,00 4,90	250	100

Der Rest des Samens wurde im Anschluß an diese Bestimmungen in einer Mühle fein zermahlen im Gegensatz zu den unreifen Samen, bei denen der Wassergehalt dieses nicht gestattete. Die fein zermahlenen Samen wurden mit Petroläther extrahiert und nach dem Überleiten von Kohlensäure gut verschlossen aufbewahrt.

In den Fetten aus reifen Samen zeigten die Jodzahlen folgende Werte:

Art des Fettes	I.	II.	Mittel
Lein	179,0	180,5	179,7
Mohn	132,1	132,5	132,3
Haselnuß	94,0	94,9	94,4
Walnuß	146,4	147,5	146,9
Sonnenblume	137,5	136,3	136,9

Die Unterschiede in den Jodzahlen der Fette aus reifen und unreifen Samen lagen, wie aus den beiden Tabellen ersichtlich ist, zwischen 1,7 und 8,8. Während die Jodzahlen der Fette aus unreifen Samen bei Lein-, Mohn-, Haselnuß- und Sonnenblumenöl niedriger waren als bei den Fetten aus reifen Samen, war beim Walnußöl das Gegenteil der Fall, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß die betreffenden Walnüsse nicht von demselben Baume stammten.

Als nächste Kennzahlen wurden dann die Säurezahlen bestimmt:

Art des Fettes	Unreife Samen			Reife Samen		
	I.	II.	Mittel	I.	II.	Mittel
Lein	2,2	2,3	2,2	1,2	1,1	1,1
Mohn	51,1	52,1	51,6	25,1	25,1	25,1
Haselnuß	5,3	5,5	5,4	0,45	0,48	0,5
Walnuß	2,7	3,1	2,9	1,7	1,5	1,6
Sonnenblume	4,7	4,6	4,6	2,8	2,5	2,6

Die Säurezahlen der Fette aus unreifen Samen waren bei Lein, Mohn, Walnuß und Sonnenblumen im Durchschnitt etwa doppelt so hoch, bei der Haselnuß dagegen rund zwölfmal so hoch, wie die der Fette aus den reifen Samen.

Zur weiteren Untersuchung wurden in den Fetten die festen und flüssigen Fettsäuren bestimmt, und zwar nach der Methode von *Twitchell*. Während bei dieser Methode von flüssigen Fetten eine Mindesteinwage von 10 g vorgeschrieben ist, konnte bei diesen Versuchen wegen der geringen Mengen die zur Verfügung standen, nur 5 g genommen werden. Es sei erwähnt, daß zuerst mit verschiedenen anderen flüssigen Fetten die Methode von *Farnsteiner* ausprobiert wurde; sie führte jedoch nicht zum Ziele. Es erfolgte zwar eine Trennung, diese verlief aber in keinem Falle quantitativ. Selbst bei noch so sorgfältigem Arbeiten traten unvermeidliche Verluste ein, und die gewonnenen flüssigen Fettsäuren zeigten, trotzdem sie unter Kohlensäure

aufbewahrt wurden, manchmal schon nach 24 Stunden feste Ausscheidungen, sodaß die Bestimmung weiterer Kennzahlen der flüssigen Säuren zwecklos war. Die Methode *Twitchell* dagegen lieferte sehr gut übereinstimmende Resultate, und die flüssigen Säuren behielten, ohne daß sie über Kohlensäure aufbewahrt wurden, monatelang ihre flüssige Konsistenz.

Methode von Twitchell zur Trennung der festen von den flüssigen Säuren.

Vom Fettsäurengemisch löst man eine Menge, die etwa 1 g bis 1,5 g feste Fettsäuren enthält, das sind von festen Fetten höchstens 2—3 g, von flüssigen Fetten 10 g in heißem Alkohol, und setzt eine heiße Lösung von etwa 1,5 g Bleiacetat in 95%igem Alkohol zu. Das Volumen des Gemisches soll 100 ccm nicht übersteigen. Man läßt das Gemisch langsam erkalten und dann am besten noch über Nacht bei 15° stehen. Wenn sich die über den Bleisalzen stehende klare Lösung bei der Prüfung mit Schwefelsäure als bleifrei erweist, so muß das Fällen wiederholt werden. Im anderen Falle wird der Niederschlag abgesaugt, und mit 95%igem Alkohol solange gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser klar bleibt. Dann spült man den Niederschlag mit 100 ccm Alkohol ins Becherglas zurück, gibt 0,5 ccm Essigsäure hinzu, erhitzt zum Sieden, läßt auf 15° abkühlen, filtriert und wäscht die umkrystallisierten Bleiseifen wieder wie oben. Der so gereinigte Niederschlag wird wieder in das Becherglas gebracht und das Filter mit Äther abgespült. Man zerlegt die Bleiseifen mit verdünnter Salpetersäure, trennt die Schichten im Scheidetrichter, wäscht die Fettsäurenlösung mit Wasser, bis dieses gegen Methylorange neutral reagiert, vertreibt den Äther, trocknet das Fettsäurengemisch und wägt.

Die alkoholischen Filtrate enthalten die flüssigen Fettsäuren zum Teil in Form ihrer Bleisalze, aus denen man die freien Säuren abscheidet. Aus dem Filtrat der ersten Fällung erhält man so fast reine flüssige Säuren. Die festen Säuren enthalten höchstens 1—2%, gewöhnlich noch weniger flüssige Säuren beigemengt.

1. Trennung der Säuren des Leinöles.

a) Leinöl aus unreifen Samen.

15 g Öl wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Seifenlösung, die vollkommen klar war, zeigte eine dunkelbraune

Farbe. Die Säuren wurden mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und dann die Lösung im Wasserbade solange erhitzt, bis die Säuren als klares Öl auf der Oberfläche sich ansammelten. Dann wurde durch ein vorher angefeuchtetes Filter filtriert, mit heißem Wasser solange nachgewaschen, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure mehr enthielt, und im Trockenschrank filtriert. Von den so gewonnenen Fettsäuren wurden 2 Einwagen (I. = 5,0160 g und II. = 3,7005 g) nach der Methode von Twitchell behandelt.

Beim Absaugen der Bleiseifen aus der ersten Fällung blieb ein kleiner Teil an den Wandungen des Becherglases als braune klebrige Masse (Oxysäuren) sitzen, die dann für sich bestimmt wurden. Als der Niederschlag zum Umkrystallisieren in der vorgeschriebenen Menge heißem Alkohol gelöst wurde, blieb wieder eine wesentlich größere Menge brauner klebriger Masse zurück. Diese Massen waren von dem ersten Niederschlag mit eingeschlossen und konnten so auf das Filter gelangen. Es wurde deshalb die noch heiße Lösung schnell in ein anderes Becherglas gegossen, und die zurückbleibenden braunen Massen mit den ersten für die gesonderte Bestimmung vereinigt. Die beiden alkoholischen Filtrate, die die flüssigen Fettsäuren enthielten, wurden vereinigt, der Alkohol im Kohlensäurestrom fast restlos abdestilliert, mit Petroläther quantitativ in den Scheidetrichter gegeben, mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, die Schichten getrennt, gewaschen, und in gewogenen Erlenmeyer-Kolben der Petroläther abdestilliert. Im Scheidetrichter setzten sich noch wieder kleine Mengen von den braunen klebrigen Massen ab, die sich im untersten Teile ansammelten. Die Lösung der flüssigen Säuren in Petroläther wurde deshalb durch Watte in den Erlenmeyer-Kolben filtriert. Die auf der Watte zurückbleibenden Oxysäuren wurden in Äther gelöst, mit den schon vorher isolierten Bleiseifen der Oxysäuren vereinigt, mit verdünnter Salpetersäure zerlegt und für sich bestimmt. Auch bei der Trennung der anderen Fette wurde anstatt des bei dieser Methode vorgeschriebenen Äthers Petroläther genommen, in dem sich Oxysäuren nicht lösen. Die Trennung ergab folgende Resultate:

Leinöl aus unreifen Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Oxysäuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
5,0160	7,09	89,27	2,33	204
3,7005	7,23	90,05	2,08	204

Um weiter nachzuweisen, aus welchen Fettsäuren die flüssigen Säuren bestanden, wurden diese bromiert: 1,1915 g flüssige Säuren wurden in 25 ccm Petroläther gelöst, die Lösung auf 5° abgekühlt, und tropfenweise mit elementarem Brom bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt. Es trat eine Ausscheidung ein. Nach dreistündigem Stehen bei 5° wurde durch ein vorher gewogenes Filter filtriert, und mit Petroläther nachgewaschen. In Lösung bleibt Dibromstearinsäure, ungelöst ein Gemisch von Tetra- und Hexabromstearinsäure = 0.5550 g. Bei der Schmelzpunktbestimmung dieses Gemisches färbte sich die Substanz bei 140° braun. Die Bestimmung des Bromgehaltes ergab bei einer Einwage von 0,3700 g Bromiden 0,4725 g Silberbromid, was einem Gehalt des Niederschlages von 54,4% Brom entspricht. Diesem Bromgehalt nach lag demnach ein Gemisch von Tetra- und Hexabromid vor. Nach der Gleichung:

$$x + y = 100$$

$$\frac{63{,}3\ x}{100} + \frac{53{,}3\ y}{100} = B$$

$$x = 10\ B - 533$$

können hieraus Tetrabromid und Hexabromid, bzw. Linolsäure und Linolensäure einzeln berechnet werden.

B = Bromgehalt
x = Hexabromstearinsäure, die 63,3% Brom, und
y = Tetrabromstearinsäure, die 53,3% Brom enthält.

$$x = 544$$
$$- 533$$
$$x = 11\% = \text{Hexabromid}$$
$$11 + y = 100$$
$$y = 100 - 11 = 89\% = \text{Tetrabromid.}$$

Durch Multiplikation der Tetrabromstearinsäure mit 0,467 ergibt sich dann die Menge der Linolsäure und durch Multiplikation des Hexabromids mit 0,367 die Menge der Linolensäure. Die absolute Menge an Hexabromid betrug 0,06105 g und die des Tetrabromids 0,4935 g. Der Gehalt an Linolensäure betrug demnach 1,88% und an Linolsäure 19,3%, bezogen auf die flüssigen Säuren, und 1,68% Linolensäure und 17,3% Linolsäure, bezogen auf die Gesamtsäuren des Fettes aus unreifen Samen.

b) Leinöl aus unreifen Samen.

Die Verseifung des Öles, sowie die Gewinnung der Fettsäuren, erfolgte genau so wie beim Öl aus unreifen Samen.

Die Seifenlösung zeigte dunkelbraune Farbe, ebenso die Fettsäuren. Die Seife löste sich klar in Wasser. Beim Absaugen bzw. Umkrystallisieren der Bleiseifen traten dieselben Erscheinungen auf wie beim Leinöl aus den unreifen Samen, jedoch in geringerem Maße. Die Trennung ergab folgende Resultate:

Leinöl aus reifem Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Oxysäuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
5,0215	9,40	89,60	0,79	194
4,1230	9,64	89,47	0,71	197

Zur Bestimmung der einzelnen flüssigen Fettsäuren wurden 1,0850 g genau so wie beim vorhergehenden Versuch bromiert. Die Ausbeute an Hexa- und Tetrabromstearinsäure betrug 0,3675 g und eine Einwage von 0,2910 g dieses Gemisches lieferte bei der Brombestimmung 0,3800 g Silberbromid, entsprechend einem Bromgehalt von 55,67%. Nach der Gleichung

$$\begin{aligned} x &= 556{,}7 \\ &- 533{,}0 \\ \hline x &= 23{,}7\% = \text{Hexabromid} \\ 23{,}7 + y &= 100 \\ y &= 100 - 23{,}7 = 76{,}3 = \text{Tetrabromid} \end{aligned}$$

wurden die Gehalte an Linol- und Linolensäure berechnet. Demnach ergab sich die absolute Menge an Hexabromid zu 0,06897 g, die des Tetrabromides zu 0,2220 g und durch Multiplikation mit den Faktoren ergeben sich 2,33% Linolensäure und 9,55% Linolsäure bezogen auf die flüssigen Säuren.

Übersicht über die Kennzahlen der flüssigen Säuren beider Leinöle.

Samen	Linolsäure, bezogen auf		Linolensäure, bezogen auf		Bromgehalt des Gemisches von Tetra- u. Hexabromid %
	flüssige Säuren %	Gesamtsäuren %	flüssige Säuren %	Gesamtsäuren %	
unreif . .	19,3	17,3	1,88	1,68	54,4
reif . . .	9,55	8,54	2,33	2,08	55,67

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, ist der Gehalt an Linolsäure in dem Öle aus reifen Samen niedriger als in dem aus unreifen Samen. Mit dem Gehalt an Linolensäure verhält es sich dagegen umgekehrt. Der Schmelzpunkt des Bromidgemisches aus den flüssigen Säuren ließ sich bei dem letzten Versuch auch nicht genau bestimmen, da bei 140° die Substanz sich braun färbte.

2. Trennung der Säuren des Mohnöles.

a) Mohnöl aus unreifen Samen.

Die Gewinnung der Fettsäuren erfolgte nach der beim Leinöl angegebenen Methode. Beim Absaugen der Bleiseifen blieb ebenfalls ein kleiner Teil als braune Masse an den Wandungen des Becherglases zurück, der mit den anderen im Verlaufe des Trennungsganges isolierten Oxysäuren vereinigt, und für sich bestimmt wurde. Die Ergebnisse der Trennung waren folgende:

Mohnöl aus unreifen Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Oxysäuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
2,5530	9,12	88,47	2,21	150,3
5,2105	9,55	88,28	2,14	150,2

Die flüssigen Säuren wurden dann ebenso wie beim Leinöl bromiert, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Rund 1 g der flüssigen Säuren wurde in 20 ccm Petroläther gelöst, und die Lösung bei Zimmertemperatur unter Umschwenken mit Brom bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt. Darauf wurde die Lösung einige Stunden auf Eis gestellt. Die ausgeschiedenen Bromide wurden durch einen Gooch-Tiegel filtriert und mit wenig Petroläther nachgewaschen. Um die Bromide zu trocknen, wurde mit der Saugpumpe solange ein Luftstrom durchgesaugt, bis der Tiegel ein konstantes Gewicht zeigte. Die ausgeschiedenen Bromide wurden nach dem Wägen umkrystallisiert und dann der Schmelzpunkt bestimmt; er betrug 114°. Die Einwage an flüssigen Säuren von 1,0335 g ergab 0,3845 g Bromide. Dem Schmelzpunkt nach zu urteilen, bestanden die Bromide nur aus Tetrabromstearinsäure. Diese 0,3845 g Tetrabromstearinsäure, mit 0,467 multipliziert, gaben 0,1796 g Linolsäure = 17,37% Linolsäure, bezogen auf flüssige Säuren und

15,37% bezogen auf die Gesamtsäuren. Um sicher zu gehen, daß die Bromide nur aus Tetrabromstearinsäure bestanden, wurde auch noch der Bromgehalt bestimmt. 0,0700 g Bromide ergaben 0,0875 g Silberbromid, entsprechend 53,16% Brom. Reine Tetrabromstearinsäure enthält 53,3% Brom. Da bei der Bromierung der flüssigen Säuren des Mohnöles nur Tetrabromstearinsäure entstanden war, so ist damit erwiesen, daß das Mohnöl an flüssigen Säuren neben Ölsäure, die bei der Bromierung als Dibromstearinsäure in Lösung bleibt, nur Linolsäure enthielt, die als solche durch den Schmelzpunkt von 114° und den Bromgehalt gekennzeichnet war.

b) Mohnöl aus reifen Samen.

Gewinnung der Säuren erfolgte wie vorher beschrieben. Die Seife war in heißem Wasser vollkommen löslich. Die Farbe der Säuren war dunkelbraun.

Mohnöl aus reifen Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Oxysäuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
5,0190	11,41	88,27	0,76	155,7
3,9670	10,08	88,98	0,7	155,6

Bei der Bromierung ergaben 1,0655 g flüssige Säuren 0,7050 g Bromide, deren Schmelzpunkt bei 113,5° lag. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0,467 wurden 0,329 g Linolsäure gefunden, die einem Gehalt von 30,9% Linolsäure, bezogen auf flüssige Säuren und 27,49% bezogen auf die Gesamtsäuren entsprechen. Die Brombestimmung ergab in 0,2 g Bromid 0,2425 g Silberbromid, entsprechend einem Gehalt von 51,6% Brom. Auch hier ergab die Bromierung nur Tetrabromstearinsäure.

Übersicht über die Kennzahlen der flüssigen Säuren beider Mohnöle.

Samen	Linolsäure, bezogen auf		Bromgehalt des Bromides %	Schmelzpunkt des Bromides
	flüssige Säuren %	Gesamtsäuren %		
unreif . .	17,37	15,37	53,16	114°
reif . . .	30,90	27,49	51,6	113,5°

Der Gehalt an Linolsäure in dem Öl aus unreifen Samen ist fast um die Hälfte niedriger als im Öle auf reifem Samen; er nimmt also mit fortschreitender Reife zu.

3. Trennung der Säuren des Haselnußöles.

a) Haselnußöl aus unreifem Samen.

Die Gewinnung der Fettsäuren geschah wie vorher. Die Seife löste sich klar in Wasser. Die Säuren hatten eine helle Farbe. Oxysäuren traten in diesem Trennungsgange nicht auf.

Haselnußöl aus unreifen Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
4,0240	26,65	73,06	108,2
3,9290	26,43	73,02	106,5

Bei der Bromierung der flüssigen Säuren trat im Gegensatz zu den flüssigen Säuren der beiden Lein- und Mohnöle erst nach 8tägigem Stehen ein Niederschlag von Bromiden ein. 1,0675 g flüssige Säuren lieferten 0,1850 g Bromide mit einem Schmelzpunkt von 113°. Es lag also reine Tetrabromstearinsäure vor. 0,0800 g Bromid ergaben 0,1003 g Silberbromid, entsprechend 53,3% Brom. Die gefundene Menge Tetrabromid ergab 0,0864 g Linolsäure, entsprechend einem Gehalt von 8,09%, bezogen auf flüssige Säuren, und 5,91%, bezogen auf die Gesamtsäuren. Das Haselnußöl enthielt ebenso wie das Mohnöl neben Ölsäure nur Linolsäure.

b) Haselnußöl aus reifen Samen.

Die Gewinnung der Säuren, die eine helle Farbe hatten, erfolgte auf dem schon erwähnten Wege. Oxysäuren waren auch hier nicht vorhanden.

Haselnußöl aus reifen Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
6,0935	14,65	83,60	99,7
6,2140	14,53	84,71	100,8

Bromiert wurden 1,2400 g flüssige Säuren, die ebenfalls erst nach einigen Tagen eine Ausscheidung von Bromiden zeigten; die Ausbeute daran betrug 0,0950 g mit einem Schmelzpunkt von 113°, der die Anwesenheit von Linolsäure anzeigte. Bei der Brombestimmung ergaben 0,0800 g Bromid 0,1000 g Silberbromid, entsprechend 53,2% Brom. Aus den 0,0950 g gefundenen Tetrabromid errechnet sich die Menge Linolsäure zu 0,0443 g entsprechend 35,73% Linolsäure, bezogen auf flüssige Säuren, und 30,07%, bezogen auf die Gesamtsäuren des Öles.

Übersicht über die Kennzahlen der flüssigen Säuren der beiden Haselnußöle.

Samen	Linolsäure, bezogen auf		Bromgehalt des Bromides %	Schmelzpunkt des Bromides
	flüssige Säuren %	Gesamtsäuren %		
unreif . .	8,09	5,909	53,3	113°
reif . . .	35,73	30,07	53,2	113°

Zunächst weisen die beiden Haselnußöle einen Unterschied gegenüber den vorher untersuchten unreifen und reifen Ölen insofern auf, als der Gehalt an festen und flüssigen Säuren beim unreifen und reifen Öle ein verschiedener ist. Während die Lein- und Mohnöle 7—11% feste Säuren aufwiesen, betrug hier der Gehalt an festen Säuren 14,5—26,6%, und dementsprechend an flüssigen Säuren 73,4—85,5%. Was den Unterschied zwischen unreifem und reifem Öl betrifft, so fanden wir auch hier, daß der Gehalt an Linolsäure mit fortschreitender Reife beträchtlich zunimmt.

4. Trennung der Säuren des Walnußöles.

a) Walnußöl aus unreifen Samen.

Die Gewinnung der Fettsäuren erfolgte ebenfalls auf dem oben beschriebenen Wege. Die Säuren waren von dunkelbrauner Farbe.

Walnußöl aus unreifen Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Oxysäuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
4,0850	10,5	87,81	1,2	163,3
4,2100	9,95	86,31	1,37	161,7

Die Bromierung der flüssigen Säuren erfolgte nach der beim Leinöl angegebenen Methode. 1,0655 g flüssige Säuren lieferten, dem Schmelzpunkt nach zu urteilen, kein einheitliches reines Bromid, sondern ein Gemisch von Tetra- und Hexabromid. Der Schmelzpunkt ließ sich nicht genau bestimmen, denn bei 113° fing die Substanz an sich braun zu färben, indem sie sich gleichzeitig teilte. Eine Meniskusbildung trat erst zwischen 130° und 140° ein. Es konnte demnach nur ein Gemisch von Tetra- und Hexabromiden vorliegen. Die Brombestimmung bestätigte diese Vermutung. 0,0805 g Bromide ergaben 0,1070 Silberbromid, entsprechend 56,57% Brom. Nach der bei Leinöl angegebenen Gleichung wurden die beiden Komponenten berechnet; es ergaben sich

$$\begin{aligned} x &= 565{,}7 \\ &- 533{,}0 \\ \hline x &= 32{,}7\,\% = \text{Hexabromid} \\ 32{,}7 + y &= 100 \\ y &= 100 - 32{,}7 = 67{,}3\,\% = \text{Tetrabromid.} \end{aligned}$$

Diese für Tetra- und Hexabromstearinsäure gefundenen Werte ergaben 1,37% Linolensäure und 3,59% Linolsäure, bezogen auf flüssige Säuren, und 1,19% bzw. 3,43%, bezogen auf die Gesamtsäuren.

b) Walnußöl aus reifen Samen.

Die Gewinnung der Säuren erfolgte wie vorher angegeben. Die Seife löste sich klar in Wasser. Seife und Säuren waren dunkelbraun.

Walnußöl aus reifen Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Oxysäuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
5,0275	7,72	89,81	0,63	163,9
7,5030	7,17	90,66	0,51	163,1

Die Bromierung erfolgte mit 1,0895 g flüssigen Säuren, die 0,2480 g Bromide ergaben. Der Schmelzpunkt konnte auch hier nicht ermittelt werden, da dieselben Erscheinungen auftraten wie bei dem Bromidgemisch aus unreifen Samen. Zwischen 130° und 140° trat Meniskusbildung ein. 0,1920 g der Bromide lieferten 0,2530 g Silberbromid entsprechend 56,08% Brom.

Es ergaben sich demnach:

$$x = 560{,}8$$
$$- \quad 533{,}0$$
$$x = 27{,}8\,\% = \text{Hexabromid}$$
$$27{,}8 + y = 100$$
$$y = 100 - 27{,}8 = 72{,}2\,\% = \text{Tetrabromid.}$$

Aus den für Tetra- und Hexabromid gefundenen Werten ergeben sich 2,32% Linolensäure und 7,67% Linolsäure bezogen auf flüssige Säuren, und auf Gesamtsäuren bezogen: 6,91% Linolsäure und 2,08% Linolensäure.

Übersicht über die Kennzahlen der flüssigen Säuren der beiden Walnußöle.

Samen	Linolsäure, bezogen auf		Linolensäure, bezogen auf		Bromgehalt des Gemisches von Tetra u. Hexabromid
	flüssige Säuren %	Gesamtsäuren %	flüssige Säuren %	Gesamtsäuren %	%
unreif . .	3,59	3,43	1,37	1,19	56,57
reif . . .	7,67	6,90	2,32	2,08	56,08

Ebenso wie beim Mohnöl nimmt auch hier der Gehalt an Linolsäure, und wie beim Leinöl, der Gehalt an Linolensäure mit fortschreitender Reife zu. Während bei den anderen Ölen der Gehalt an festen Säuren in den beiden Ölen nur wenig verschieden war, ist hier der Unterschied ein größerer, indem der Gehalt an festen Fettsäuren beim Öl aus dem reifen Samen etwa 3% niedriger war als beim Öl aus unreifen Samen.

5. Trennung der Säuren des Sonnenblumenöles

a) Sonnenblumenöl aus unreifen Samen.

Seife und Säuren waren hellgelb und wie beim Haselnußöl traten keine Oxysäuren im Trennungsgange auf.

Sonnenblumenöl aus unreifen Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
4,0155	10,8	89,1	147,6
4,5775	11,3	88,06	145,8

1,0760 g flüssige Säuren ergaben 0,4 g Bromid mit einem Schmelzpunkt von 113°, der auf reine Tetrabromstearinsäure hindeutete. 0,2360 g Bromid lieferten 0,2890 g Silberbromid, entsprechend 52,1 % Brom. Die gefundene Menge Bromid ergibt 21,86 % Linolsäure in den flüssigen, und 19,34 % Linolsäure in den Gesamtsäuren.

b) Sonnenblumenöl aus reifen Samen.

Seife und Säuren waren hellgelb. Oxysäuren waren nicht vorhanden.

Sonnenblumenöl aus reifen Samen:

Einwagen g	Feste Säuren %	Flüssige Säuren %	Jodzahlen der flüssigen Säuren
5,3510	8,98	90,73	147,2
7,1710	9,02	90,64	147,6

1,1125 g flüssige Säuren ergaben 0,4385 g Bromide vom Schmelzpunkt 113°. 0,2 g Bromide lieferten 0,2490 g Silberbromid, entsprechend 52,9 % Brom. Die Menge Bromid entspricht 18,34 % Linolsäure in den flüssigen, und 16,63 % in den Gesamtsäuren.

Übersicht über die Kennzahlen der flüssigen Säuren der beiden Sonnenblumenöle.

Samen	Linolsäure, bezogen auf		Bromgehalt des Bromides %	Schmelzpunkt des Bromides
	flüssige Säuren %	Gesamtsäuren %		
unreif . .	21,86	19,34	52,1	113°
reif . . .	18,34	16,63	52,9	113°

Beim Sonnenblumenöl sinkt demnach der Gehalt an Linolsäure mit fortschreitender Reife. Umgekehrt verhielt es sich beim Walnuß-, Mohn- und Leinöl.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Der Gehalt der untersuchten Fette aus unreifen und reifen Samen von Lein, Mohn, Sonnenblumen und Walnuß an festen Säuren und flüssigen Säuren betrug rund 7—11 % bzw. 88 bis 90 %. Eine Ausnahme machte das Haselnußöl, bei dem 15—27 % feste und 73—85 % flüssige Fettsäuren gefunden wurden.

2. Der Gehalt an Linolsäure steigt mit fortschreitender Reife beim Mohn- und Haselnußöl stark und beim Walnußöl wenig, er fällt dagegen beim Leinöl und beim Sonnenblumenöl. Der Gehalt an Linolensäure steigt beim Lein- und Walnußöl mit fortschreitender Reife. Im Mohn-, Sonnenblumen- und Walnußöl ist Linolensäure nicht vorhanden.

3. Die Ansicht von *Rechenberg,* daß in den Fetten aus unreifen Samen der Gehalt an freien Fettsäuren höher ist, als im Fett aus reifen Samen, wurde bestätigt gefunden, denn bei den untersuchten 5 Fetten ist der Gehalt an freien Fettsäuren in den Fetten aus unreifen Samen etwa doppelt so hoch wie im Fett aus reifen Samen; beim Haselnußöl sogar 12mal so hoch.

4. Die Frage, ob in den Fetten aus unreifen Samen andere Glyceride vorkommen wie in den Fetten aus reifen Samen, kann nicht entschieden werden, doch ist die Menge an festen und flüssigen Säuren in beiden Fetten mit Ausnahme des Haselnußöles im allgemeinen dieselbe.

II. Versuche zur Darstellung bromierter Glyceride aus Leinöl.

Es ist bis heute noch nicht gelungen, aus Fetten, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, in größerer Menge Glyceride zu gewinnen. Dies ist auf die ungesättigte Natur, der in den flüssigen Fetten vorkommenden Glyceride zurückzuführen, deren Schmelzpunkte sehr niedrig liegen und deshalb nur bei tieferen Temperaturen zur Krystallisation gebracht werden können. Zudem ist das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen sehr erschwert und mit vielen Umständen verbunden.

Ausgehend von der Tatsache, daß man die ungesättigten Fettsäuren, die den Hauptbestandteil der flüssigen Fette darstellen, z. B. Linolsäure und Linolensäure, durch Bromierung in Tetra- bzw. Hexabromstearinsäure überführen kann, die feste krystalline Substanzen darstellen, und sich durch Schmelzpunkt und Bromgehalt identifizieren lassen, dürfte es wohl wahrscheinlich sein, daß auch die Glyceride ungesättigter Fettsäuren der flüssigen Fette durch Bromierung in feste Substanzen übergeführt und so isoliert werden können. Beim Mohnöl und beim Olivenöl wurden diese Versuche unternommen, jedoch ohne Erfolg. Der Versuch mit Leinöl dagegen lieferte ein Gemisch fester bromierter Glyceride.

Vorversuch.

10 g Leinöl wurden in 25 ccm Petroläther gelöst, und nach und nach unter Umschwenken aus einer fein ausgezogenen Pipette Brom tropfenweise zugegeben. Es trat bei Zimmertemperatur eine Ausscheidung ein, die anfänglich gelblich war, und bei weiterem Zusatz von Brom allmählich grau wurde. Die Ausscheidung, die zuerst fest und körnig war, wurde nachher zähflüssig und gleichzeitig bildeten sich dann zwei Schichten, von denen sich die obere gut abgießen ließ. Mit der unteren

Schicht wurden jetzt Lösungsversuche angestellt. Sie war unlöslich in Äther, Petroläther, Alkohol und Aceton, dagegen löslich in Chloroform und Benzol. Die untere Schicht wurde in Chloroform gelöst und Äther zugegeben, worauf ein Niederschlag entstand. Dieser wurde wiederum in Chloroform gelöst und so dreimal umkrystallisiert. Beim Lösen in Chloroform trat, wenn nur wenig Lösungsmittel angewendet wurde, und in der Hitze gelöst wurde, schon beim Erkalten eine Ausscheidung ein. Nach dreimaligem Umkrystallisieren zeigte der Niederschlag eine weiße Farbe. Er wurde jetzt nochmals in Chloroform gelöst, mit Äther ausgefällt, abfiltriert, und durch Ausbreiten auf einer Glasplatte getrocknet, da er sich beim Trocknen im Trockenschrank bei über 100° braun färbte. Nach dem Trocknen wurde er gepulvert und der Schmelzpunkt bestimmt; er betrug 150°. Um diese Verbindung durch die Bestimmung noch anderer Kennzahlen zu identifizieren, reichte die aus 10 g Leinöl gewonnene Menge nicht aus. Deshalb wurde der Versuch mit einer größeren Menge Leinöl wiederholt. Da der durch die Bromierung entstandene Niederschlag in Chloroform löslich war, wurde bei den folgenden Versuchen anstelle des Petroläthers Chloroform als Lösungsmittel verwendet. Gleichzeitig konnte dabei beobachtet werden, wieviel Brom verbraucht wurde, was beim Petroläther nicht der Fall war, da ja auch der Petroläther unter Bildung von Bromwasserstoff Brom aufnimmt.

Versuch A.

Es wurde eine Lösung von 10 ccm Brom und 90 ccm Chloroform hergestellt; davon wurden 50 ccm = 5 ccm Brom in ein Becherglas gegeben und dann aus einer Bürette 50 ccm Leinöl tropfenweise unter Umschwenken zugegeben. Da sich das Bromierungsgemisch stark erhitzte, wurde durch Einstellen in eine Schale mit Wasser gekühlt. Nach Verbrauch von 13 ccm Leinöl war vollkommene Entfärbung des Brom-Chloroform-Gemisches eingetreten. Es wurden nun weitere 50 ccm der Brom-Chloroformlösung in das Becherglas gegeben und bis zur weiteren Entfärbung tropfenweise das Leinöl unter ständigem Umschwenken zugegeben. Nach Verbrauch von im ganzen etwa 25 ccm Leinöl trat wieder Entfärbung ein. Um nicht zuviel Lösungsmittel zu erhalten, wurde jetzt das weiter erforderliche Brom tropfenweise in elementarer Form zugesetzt, und um die Bromierung bis zum Endpunkte durchzuführen, waren noch 8 ccm Brom erforderlich, so daß im ganzen für die 50 g Leinöl

18 ccm Brom verbraucht waren. Nach Zusatz dieser 18 ccm Brom behielt das Gemisch die Bromfarbe, ein Zeichen, daß die Bromierung beendet war. Bei diesem Versuch wurde das Gemisch immer dickflüssiger, wobei eine Ausscheidung eintrat. Nach einer Stunde wurde abfiltriert. Auf dem Filter blieb eine dickflüssige gelb-braune Substanz (Krystalle A I) zurück, während das Filtrat (Mutterlauge A I) beim Versetzen mit Äther ebenfalls noch eine Ausscheidung ergab. Die Substanz wurde mit wenig Chloroform gewaschen, und dann in der Wärme in 75 ccm Chloroform gelöst, der Krystallisation überlassen, wobei die Ausscheidung schon in der Wärme begann (Krystalle A II). Bei diesem ersten Umkrystallisieren bildeten sich zwei Schichten, eine dünne obere, die grau-schwarz war, während die untere die Farbe von Leinöl mit Chloroform zeigte. Die grauschwarze obere Schicht bestand später nur aus einigen öligen grau-schwarzen Tröpfchen, die sich durch Aufsaugen in Filtrierpapier gut entfernen ließen. Es wurde wiederholt versucht, die Mutterlauge von den Krystallen durch Absaugen mittels Wittscher Saugplatte zu trennen, jedoch führte dieser Versuch nicht zum Ziele. Während anfänglich ein klares Filtrat erhalten wurde, lief es später immer trüber durch das Filter. Um nicht zu große Verluste zu erleiden, wurde nur durch ein einfaches Filter filtriert, wobei eine vollkommene Trennung der Mutterlauge von den Krystallen zwar nicht erreicht werden konnte, aber doch wenigstens ein klares Filtrat erhalten wurde.

Versuch B.

Während bei Versuch A das Leinöl zum Brom-Chloroformgemisch gegeben war, wurde bei diesem Versuch umgekehrt verfahren und das Bromierungsgemisch zum Leinöl gegeben. 50 g Leinöl wurden in 50 ccm Chloroform gelöst, und da bei dem Versuch A 100 ccm Chloroform und 18 ccm Brom angewendet waren, wurden 18 ccm Brom in weiteren 50 ccm Chloroform gelöst, und diese Lösung unter Umschwenken aus einer Bürette tropfenweise zu dem Chloroform-Leinölgemisch gegeben. Da auch hierbei Erwärmung des Reaktionsgemisches auftrat, wurde wie bei Versuch A gekühlt. Nach Zugabe von 1 ccm Brom-Chloroformlösung zeigte die Leinöllösung eine oliv-grüne Farbe, die nach und nach bei weiterer Zugabe immer dunkler wurde. Nach Zugabe von 10 ccm trat eine Trübung ein. Der entstandene Niederschlag war zuerst grau und wurde allmählich gelblich-braun wie bei Versuch A. Nach Zugabe von 50 ccm =

18 ccm Brom behielt das Gemisch die Bromfarbe, ein Zeichen, daß die Bromierung beendet war. Gleichzeitig war das Bromierungsgemisch dickflüssig geworden. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde filtriert (Krystalle B I). Das Filtrat (Mutterlauge B I) wurde mit Äther versetzt, worauf, wie bei Versuch A, wiederum ein Niederschlag entstand. Die Krystalle B I wurden in der Wärme in 75 ccm Chloroform gelöst und der Krystallisation überlassen. Auch bei diesem ersten Umkrystallisieren trat wie bei Versuch A eine Schichtenbildung ein, von denen die obere grau-schwarz war, die untere die Farbe von Leinöl in Chloroform zeigte (Krystalle B II und Mutterlauge B II).

Im folgenden wurden nun die bei beiden Versuchen zuletzt erhaltenen Krystalle A II und B II getrennt nochmals aus 50 ccm Chloroform umkrystallisiert, wobei die Krystalle A III und B III und die Mutterlaugen A III und B III erhalten wurden. Die Mutterlaugen A III und B III ergaben beim Versetzen mit Äther immer wieder Niederschläge. Um eine möglichst große Ausbeute zu erhalten, wurden die Mutterlaugen A II, A III, B II, B III zusammengegeben, mit Äther versetzt und dann filtriert. Da der Rückstand noch etwas zusammenklebend war, wurde mit 150 ccm Äther digeriert. Nach dem Absetzen wurde am anderen Tage filtriert, und die auf diese Weise aus den Mutterlaugen noch erhaltenen Krystalle mit den von A III und B III vereinigt (Krystalle C 1).

Das Digerieren mit Äther war vorgenommen worden, um die öligen Bestandteile, die das Filtrieren erschwerten und die Krystalle einschlossen, zu entfernen. Ebenso wurden die beiden ersten Mutterlaugen A I und B I zusammen abfiltriert, und der erhaltene Rückstand mit 75 ccm Äther digeriert, dann wieder filtriert, und die erhaltenen Krystalle mit denen von C 1 vereinigt. Dieser gesamte Rückstand, der im Gegensatz zu allen anderen Krystallisationen schon grau-weiß war und körnige Struktur zeigte, wurde nochmals in 100 ccm Chloroform gelöst und die Lösung mit Äther versetzt, wobei ein rein weißer Niederschlag entstand. Dieser wurde abfiltriert und auf einem Uhrglas getrocknet. Da der Niederschlag hierbei noch etwas dunkel wurde, wurde er nochmals aus 75 ccm Chloroform umkrystallisiert, und dann sowohl der Schmelzpunkt der Krystalle als auch der der Mutterlauge bestimmt. Der Schmelzpunkt der Krystalle betrug 151 ° und der der Bromide der Mutterlauge 146 °. Die Substanz, die rein weiß war, nahm bei der Schmelzpunkt-

bestimmung eine gelb-braune Farbe an. Sämtliche vereinigten Mutterlaugen A I—III und B I—III wurden nun in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben, der Äther aus ihnen abdestilliert und dann auf Eis gesetzt, wobei nur noch Spuren ausfielen. Die Krystalle vom Schmelzpunkt 151° wurden jetzt durch die Verseifungszahl und durch die Bestimmung des Bromgehaltes weiter auf ihre Zusammensetzung untersucht. Im folgenden sind die Verseifungszahlen, von vier Glyceriden des Leinöls, die möglicherweise in Betracht kommen, angeführt, gleichzeitig deren Strukturformel, Bromgehalt und Molekulargewicht.

I. Dibromstearo-ditetrabromstearin: CH_2-COO C_{17} H_{33} Br_2
CH -COO C_{17} H_{31} Br_4
CH_2-COO C_{17} H_{31} Br_4

II. Tritetrabromstearin: CH_2-COO C_{17} H_{31} Br_4
CH -COO C_{17} H_{31} Br_4
CH_2-COO C_{17} H_{31} Br_4

III. Ditetrabromstearo-hexabromstearin: CH_2-COO C_{17} H_{31} Br_4
CH -COO C_{17} H_{31} Br_4
CH_2-COO C_{17} H_{29} Br_6

IV. Tetrabromstearo-dihexabromstearin: CH_2-COO C_{17} H_{31} Br_4
CH -COO C_{17} H_{29} Br_6
CH_2-COO C_{17} H_{29} Br_6

Nr.	Bezeichnung der bromierten Glyceride	Verseifungszahl	Molekulargewicht	Bromgehalt %
I.	Dibromstearo-ditetrabromstearin	434,0	1680,7	47,5
II.	Tritetrabromstearin	457,7	1838,6	52,2
III.	Ditetrabromstearo-hexabromstearin	477,8	1996,5	56,2
IV.	Tetrabromstearo-dihexabromstearin	512,3	2153,5	62,8

Nachdem die Substanz vollkommen lufttrocken war, wurden 2 Einwagen: I. 1,5050 g und II. 1,6105 g mit je 25 ccm alkoholischer Kalilauge verseift. Die Substanz löste sich dabei nicht in der Kalilauge auf, während die Lauge selbst eine gelbe Farbe annahm. Nach 1/4 Stunde wurde Einwage I zurücktitriert. Die Verseifungszahl betrug 327,4. Einwage II wurde eine Stunde verseift und ergab eine Verseifungszahl von 436,8. Diese letztere Verseifungszahl entspricht der Verbindung: Dibromstearo-ditetrabromstearin, dessen theoretische Verseifungszahl 434,0 beträgt, aber der gefundene Bromgehalt von 62,21 % stimmte hiermit nicht überein.

Zur Kontrolle wurden zwei weitere Einwagen von I. 0,5025 g und II. 0,5090 g zwei Stunden lang verseift und für I. 459,8 und für II. 478,5 gefunden. Die letztere Verseifungszahl entspricht dem Ditetrabromstearo-hexabromstearin, dessen theoretische Verseifungszahl 477,8 beträgt, aber auch hierfür war der gefundene Bromgehalt noch zu hoch. Eine weitere Einwage von 0,2140 g ergab nach dreistündigem Verseifen eine Verseifungszahl von 487,8. Je länger verseift wurde, desto höher wurde also die Verseifungszahl gefunden. Mit dem Rest der aus den beiden Versuchen A und B gewonnenen Substanz wurden nun die Brombestimmungen ausgeführt.

Zunächst wurde eine Einwage von 0,1 g mit 100 ccm Alkohol 5 Stunden lang unter Zugabe von 0,5 g geraspeltem Zink am Rückflußkühler gekocht, um das Brom in Zinkbromid überzuführen. Während man nach dieser Methode in Tetra- und Hexabromstearinsäure den Bromgehalt gut bestimmen kann, führte dieser Weg hier nicht zum Ziele, denn es wurde nachher bei der Fällung mit Silbernitrat kein Niederschlag von Silberbromid erhalten. Der weitere Analysengang sei hier noch angegeben: Nachdem die Einwage von 0,1 g mit 100 ccm Alkohol und 0,5 g geraspeltem Zink 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht worden war, wobei sich die Substanz in dem Alkohol nicht löste, wurde von dem Zink und der zurückgebliebenen Substanz abfiltriert, und mit Alkohol das Filter gut nachgewaschen. Das Filtrat wurde durch Abdestillieren vom Alkohol möglichst befreit, mit Äther und Wasser quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt und ausgeschüttelt. Die untere wässerige Schicht, die das Brom als Zinkbromid enthielt, wurde abgelassen, und nach Eindampfen und Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung versetzt, wobei nur eine geringe Trübung entstand. Der Bromgehalt konnte also nach dieser Methode nicht ermittelt werden.

Es wurden nunmehr zwei Einwagen 0,1245 g und 0,1185 g in ein Schießrohr eingewogen, ein Stäbchen Silbernitrat, und je 2 ccm rauchende Salpetersäure zugegeben, das Rohr zugeschmolzen und im Schießofen bis zu 300° erhitzt, wobei dann das Brom völlig abgespalten und in Silberbromid übergeführt wurde. Einwage I ergab 0,1820 g Silberbromid und Einwage II 0,1730 g Silberbromid, was bei I einem Bromgehalt von 62,21 % und bei II 62,14 % entspricht. Dieser Bromgehalt entsprach dem letzten der vier bromierten Glyceride, dem Tetrabromstearo-dihexabromstearin, das 62,8 % Brom enthält und eine Verseifungszahl von 512,3 hat.

Damit war sämtliche gewonnene Substanz für die aufgeführten Bestimmungen verbraucht, so daß für weitere Untersuchungen zuerst neue Mengen Leinöl bromiert werden mußten. Erwähnt sei noch, daß einige Verseifungszahlen unter Zusatz von Benzol, in dem sich die Substanz ja löste, bestimmt wurden. Hierbei wurde die Substanz zuerst in Benzol gelöst, wobei vollkommene Lösung eintrat, jedoch entstand sofort eine Ausscheidung, wenn die alkoholische Kalilauge hinzugegeben wurde. Einwage I 0,5040 g und 50 ccm Benzol wurden $^1/_2$ Stunde verseift. Die Verseifungszahl betrug 328,6. Einwage II 0,5025 g und 100 ccm Benzol wurden 2 Stunden verseift. Die Verseifungszahl betrug 329,6. Unter Zusatz von Chloroform zu verseifen, hatte keinen Zweck, da das Chloroform mit der Kalilauge im Sinne folgender Gleichung reagiert:

$$CHCl_3 + 3KOH = 3KCl + CH(OH)_3 = 3KCl + H_2O + HCOOH.$$

Es wurde trotzdem ein Versuch gemacht, und zwar zuerst die Substanz in Chloroform gelöst und dann die alkoholische Kalilauge zugegeben. Als sich jedoch auch hierbei gleich bei der Zugabe der Kalilauge die Substanz wieder ausschied, wurde davon Abstand genommen. Auf Grund des gefundenen Bromgehaltes von 62 % lag die Vermutung nahe, daß es sich um Tetrabromstearo-dihexabromstearin handelte.

Bestimmung der Verseifungszahl unter Zusatz von Xylol als Lösungsmittel.

Zwei Einwaagen I = 0,5230 g und II = 0,5210 g wurden zunächst in 25 ccm Xylol gelöst. Dann wurden 25 ccm alkoholische Kalilauge zugegeben, wobei die Substanz wieder ausfiel, jedoch

ging sie beim Erwärmen sofort wieder in Lösung. Der nachher eintretende Niederschlag bestand aus Kaliumbromid. Die alkoholische Kalilauge nahm auch hierbei wieder eine gelbe Farbe an. Einwage I wurde 2 Stunden verseift, wobei der sich bildende Niederschlag von Kaliumbromid immer größer wurde. Die gefundene Verseifungszahl betrug 431,1. Einwage II wurde 3 Stunden verseift und ergab eine Verseifungszahl von 451,8. Da auch hiermit nicht die Verseifungszahl 512,3, die dem Glycerid Tetrabromstearo-dihexabromstearin entspricht, erreicht wurde, der Bromgehalt aber auf dieses hinzeigte, wurde eine neue Menge Leinöl bromiert und zwar 100 g, um eine möglichst große Ausbeute zu erhalten, und das gewonnene bromierte Glycerid solange aus Chloroform umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt nicht mehr stieg. Das Schwanken der Verseifungszahl deutete darauf hin, daß noch kein einheitlicher Körper vorlag. Zu gleicher Zeit mit den Verseifungszahlen wurden mit denselben Mengen alkoholischer Kalilauge und Xylol Leerversuche angesetzt, die im Anschluß an die Verseifungszahlen titriert wurden.

Versuch C.

36 ccm Brom wurden in einem Meßzylinder mit Chloroform zu 100 ccm aufgefüllt, ebenso 100 g Leinöl in 100 ccm Chloroform gelöst und dann wie bei Versuch B das Bromierungsgemisch in kleinen Portionen zum Leinöl-Chloroformgemisch zugegeben. Es traten dieselben Erscheinungen auf wie bei Versuch B. Nach Verbrauch des Bromierungsgemisches war die Bromierung vollkommen beendet. Da die Ausscheidung sehr dickflüssig war, und sich durch Filtrieren die Mutterlauge nicht abtrennen ließ, wurde die zähflüssige Masse noch einmal mit 100 ccm Äther behandelt und dann von neuem filtriert, wobei die Mutterlauge klar durchlief. Das Filtrat war dunkelbraun gefärbt und nach 24stündigem Stehen zeigte es eine Ausscheidung, die sich im Laufe einiger Tage noch vermehrte. (Mutterlauge I und Krystalle I.) Krystalle I aus 200 ccm Chloroform umkrystallisiert, waren schon wesentlich heller; (Krystalle II und Mutterlauge II.) Es wurde noch zweimal umkrystallisiert und dann wurden die Schmelzpunkte bestimmt; sie betrugen bei den Krystallen 153° und bei den Mutterlaugenkrystallen 145°. Bei beiden Bestimmungen trat in der Nähe der Schmelzpunkte Braunfärbung der Substanz ein.

Um eine recht große Ausbeute an bromierten Glyceriden zu erhalten, wurden, bevor mit der aus dem Versuch C erhaltenen Ausbeute die Kennzahlen bestimmt wurden, weitere 50 g Leinöl nach und nach mit elementarem Brom versetzt. Nachdem diese Bromierung beendet war, wurde die gewonnene dickflüssige Masse in einem großen Becherglas mit 500 ccm Äther unter öfterem Umrühren stehen gelassen und dann der Äther abgegossen. Der Äther sollte die öligen Bestandteile herauslösen und war braun gefärbt. Die zurückbleibende Masse wurde nun mit 400 ccm Äther, dann mit 300 ccm usw., bis der überstehende Äther vollkommen farblos geworden war, behandelt. Aus den vereinigten Äthermengen wurde der Äther abdestilliert, und der Rückstand aufbewahrt. Es fiel aber selbst nach längerer Zeit nichts mehr aus. Die nach diesem Verfahren gereinigten Krystalle wurden einmal aus 100 ccm Chloroform umkrystallisiert; es betrug der Schmelzpunkt der Krystalle 155° und der der Mutterlaugenkrystalle 141°.

Diese aus 50 g Leinöl gewonnenen Krystalle und die aus 100 g Leinöl nach Versuch C gewonnenen Krystalle wurden vereinigt. Gleichzeitig wurden alle Mutterlaugen von Versuch C mit Äther versetzt, wobei noch große Mengen ausfielen; diese wurden abfiltriert und ebenfalls solange für sich allein mit Äther digeriert, bis sie ganz weiß waren, und der Äther farblos blieb. Auch diese letzten Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 147° zeigten, wurden mit den vorherigen vereinigt. Alle vereinigten Krystalle wurden nun in 150 ccm Chloroform gelöst und dann mit 300 ccm Äther versetzt, um alle bromierten Glyceride zu fällen. Es trat eine weiße Fällung ein. Diese wurde abfiltriert. Auf dem Filter blieb eine weiße kleinkörnige Masse, die nach vollkommenem Abtropfen der Äther-Chloroformlösung noch mit Äther nachgewaschen und dann auf einem Uhrglase zum Trocknen ausgebreitet wurde. Nach zweitägigem Trocknen war die Oberfläche ohne Veränderung der weißen Farbe trocken geworden, jedoch innen war die Masse noch zäh zusammenhängend. Deshalb wurde sie in kleine Stücke geschnitten, und weiter getrocknet, bis sich die Stücke im Mörser zu einem weißen Pulver zerreiben ließen; dieses schmolz bei 154°. Jetzt wurde aus Chloroform solange umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt der Mutterlaugenglyceride mit dem der Krystalle übereinstimmte.

Schmelzpunkte der umkrystallisierten Bromide vom Schmelzpunkt 154°:

Krystallisation	Umkrystallisiert aus	Krystalle	Mutterlaugenglyceride
I.	100 ccm Chloroform . . .	157°	143°
II.	50 ccm Chloroform . . .	159°	151°
III.	50 ccm Chloroform . . .	160°	152°

Bei der letzten Krystallisation aus 50 ccm Chloroform zeigten demnach die Krystalle den Schmelzpunkt 160° und die Glyceride der Mutterlauge 152°. Mit dem Umkrystallisieren wurde aufgehört, weil von den 50 ccm Lösungsmittel nur noch 5 ccm filtrierten, die gerade ausreichten, um nach deren Verdunsten einen Schmelzpunkt der Mutterlaugenglyceride zu bestimmen. Absaugen ging auch jetzt nicht, weil die Substanz jedesmal durch das Filter gesaugt wurde. Nachdem die bromierten Glyceride völlig lufttrocken geworden waren, ließ sich die Substanz in Stücke schneiden und dann im Mörser zu einem weißen Pulver zerreiben. Die Verseifungszahl, die unter Zusatz von 25 ccm Xylol bestimmt wurde, ergab bei einer Einwage von 0,5025 g einen Wert von 476,5. Diese Verseifungszahl deutete auf den schon zuerst vermuteten Körper Di-tetrabromstearo-hexabromstearin hin, der die theoretische Verseifungszahl 477,8 hat. Zwei Brombestimmungen ergaben einen um 4% niedrigeren Wert von 58,9% und 58,8%. Diese Bromgehalte waren auch hier noch um 2% für den vorstehenden Körper zu hoch, der theoretisch nur 56,2% Brom enthält. Da jedoch bei den vorhergehenden Versuchen die Verzeifungszahlen 478,5 und 487,8 gefunden waren und diese selbst bei 12stündigem Verseifen nicht mehr stiegen, so ist anzunehmen, daß es sich um Di-tetrabromstearo-hexabromstearin handelt. Das Glycerin wurde nachgewiesen, indem die Substanz mit Kaliumbisulfat innig gemischt und dann erhitzt wurde. Es trat ein deutlicher Geruch nach Acrolein auf. Das Acrolein wurde auch noch in ammoniakalische Silberlösung eingeleitet, wobei sich ein kleiner Niederschlag von elementarem Silber abschied, während sich zu Anfang die Lösung trübte. Die für Tetrabrom-stearo-dihexabromstearin errechnete Verseifungszahl von 512,3 wurde auch bei 12stündiger Verseifung und unter Zusatz von Xylol nicht erreicht, so daß es

sich nicht um die obige Verbindung handeln kann, obwohl die zuerst gefundenen Bromwerte darauf hinwiesen. Die ersten Brombestimmungen waren mit einer Substanz vom Schmelzpunkt 151° ausgeführt worden, während bei den letzten Bestimmungen die Glyceride den Schmelzpunkt von 160° zeigten. Der Bromgehalt wurde also durch Umkrystallisieren niedriger.

Die Versuche zeigen, daß es gelingt, nach der Bromierung aus dem Leinöl Bromglyceride abzuscheiden, und daß es somit möglich ist, aus der Natur dieser bromierten Glyceride Rückschlüsse auf die im Leinöl natürlich vorkommenden Glyceride zu ziehen. Das aus dem bromierten Leinöl abgeschiedene schwerst lösliche Glycerid wurde als ein Ditetrabromstearohexabromstearin erkannt. Seine Bildung beweist, daß im natürlichen Leinöl ein Dilinoleo-linolenin vorhanden sein muß.

Vorstehende Arbeit wurde in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Münster in Westfalen auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. Bömer ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bömer, sei auch an dieser Stelle für das stets erwiesene Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge und Anregungen herzlichst gedankt.

*

Lebenslauf.

Am 12. Juli 1895 wurde ich als Sohn des verstorbenen Professors Dr. Alois Bludau und seiner Ehefrau Käthe, geb. Oster, in Preußisch Friedland geboren. Nach dem Besuch der Volksschule meiner Heimatstadt und des Gymnasiums zu Koesfeld von Ostern 1904 bis 1913, begann ich am 1. April 1913 meine Laufbahn als Pharmazeut. Vom 1. Mai 1915 bis 15. Februar 1919 war ich zum Heeresdienst eingezogen. Nach bestandenem Vorexamen studierte ich 4 Semester Pharmazie an der Universität Münster und arbeitete dort nach dem Staatsexamen (Mai 1922) 2 weitere Semester bis zur Ablegung der Organischen Verbandsprüfung. Nach einem praktischen Jahr in der Apotheke bis zur Erteilung der Approbation arbeitete ich vom 1. Januar 1925 bis 1. Oktober 1927 in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Münster in Westfalen, wo ich mich auf das Staatsexamen als Nahrungsmittelchemiker vorbereitete, das ich im Mai 1927 bestand. Meine Lehrer waren die Herren Prof. Bömer, Prof. Kassner und Prof. Schenk. Als Nebenfächer wählte ich Physik und Botanik.

*